

AGENTES TENSOACTIVOS “ATA” O SURFACTANTES “S” Y SU APLICACIÓN INDUSTRIAL

Son sustancias que presentan actividad en la superficie, reduciendo la tensión superficial del líquido en el que esta disuelto o bien la tensión superficial de la interfase si hubiera otra fase presente. Para que una sustancia sea TA se requiere que contenga dos grupos: uno polar o hidrófilo (amigo del agua) y otro no polar o hidrófobo (terror al agua).

CLASIFICACIÓN: se clasifican en 4 grupos de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas:

1.- **ANIONICOS:** son aquellos que en solución se ionizan, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente. Se caracterizan por la existencia en su molécula de cationes orgánicos e inorgánicos (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , NH_4^+ , etc) y una parte hidrofóbica que contiene los grupos aniónicos ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$, etc) unido a la fracción orgánica. Son de importancia por su empleo en la formulación de detergentes de uso doméstico e industrial. Son del tipo: sulfonato, sulfato, fosfato, sulfosuccinato, sulfoacetato, derivados de aminoácidos, etc.

2.- **CATIONICOS:** compuestos de por lo menos una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivada de ácidos grasos o de un derivado petroquímico y un nitrógeno cargado positivamente, el anión suele ser un Cl^- , Br^- , OH^- , $-\text{SO}_4^{2-}$, etc. La mayoría están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarias o sales de alquilaminas. La cadena larga es el grupo hidrofóbico y el grupo hidrófilo pequeño y altamente ionizado lo constituye el N cuaternario. Son importantes en la industria por su eficiencia bactericida, germicida, algicida, etc. Tipos: metosulfato, derivados de imidazolina, óxidos de amina y sales de aminas. Son aquellos que en solución se ionizan, quedando el grupo hidrófobo cargado positivamente.

3.- **NO IONICOS:** sin ionizarse, se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) como éter, y OH^- . Son derivados polioxietilenados y polioxipropilenados, derivados de sorbitán y alcanolamidas grasas, etc. Tienen la ventaja de que son estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo, al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en agua blanda o dura. Su naturaleza química los hace compatibles con otros ATA catiónicos, aniónicos y coloides cargados + y -. Por otra parte sus características los hacen altamente valiosos como materias primas, base para formulación de diversos productos para la industria de la agricultura, curtido, latex, textiles, procesos de metales, pinturas en emulsión, petróleo, pulpa y papel, limpiadores. El grupo hidrofóbico esta formado por una cadena larga que tiene grupos débilmente solubilizantes, por ejemplo enlaces etéreos y grupos OH. La repetición de estas unidades tiene el mismo efecto que un hidrófilo fuerte salvo que no hay ionización. Tipos: alcoholes grasos polioxietilenados, alquilfenol polioxietilenados, ácidos grasos polioxietilenados, etc.

4.- **ANFOTEROS:** presentan en su molécula grupos aniónicos y catiónicos, formados por una cadena grasa y un nitrógeno cuaternario, conteniendo un radical aniónico, son productos estables en sistemas ácidos y alcalinos, básicos en el área cosmética, por su buena tolerancia cutánea y en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de corrosión. Ejemplo las betainas.

TEORIA: las propiedades generales y comportamiento de los ATA se deben al carácter dual de sus moléculas, (grupo hidrófilo como: ácidos, éster, amidas, aminas, éter,

alcohol, etc y grupo hidrófobo: como cadenas alquílicas lineales de 8 a 18 carbonos derivados de ácidos grasos, o unidas a núcleos aromáticos) es así como el antagonismo entre las dos secciones y su equilibrio es la que da al compuesto sus propiedades activas de superficie. Cuando hay moléculas de S en solución acuosa, estas tienden a acomodarse y extenderse en la superficie, con el grupo hidrófilo embebido en el agua, (ejerce un efecto solubilizante) y el grupo hidrófobo fuera del agua. La tensión superficial de una solución esta dada por:

$\gamma = \gamma_0 - \pi$, donde γ_0 = tensión superficial del líquido puro y π = presión que ejerce el ATA en la superficie. Para el caso de dos fases inmiscibles, la fase no acuosa se designa en forma genérica como la fase “aceite”. La tensión superficial disminuye por la presencia del S que tiende a extenderse preferentemente en la interfase, con el grupo hidrófilo en el agua y el hidrófobo en el aceite.

APLICACIONES DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS:

Emulsificantes, dispersantes, mojado, espumado o rompimiento de espuma, impermeabilizantes, detergencia, germicidas, insecticidas, engrase y desengrase, teñido, blanqueado, suavizantes, lubricantes, humectante. Por ejemplo: en la industria textil los ATA se utilizan para preparar las fibras, como suavizantes, humectantes, auxiliares de tintura, antiestáticos, y acabados antibacteriales. En la industria de lavado, ATA con propiedades de detergencia, humectación, mojado, dispersantes y emulsificantes para productos de limpieza, desodorantes, aromatizantes, desinfectantes, detergentes.

En la industria de los desinfectantes: ATA con acción germicida y antiséptica. En la industria de los cosméticos: ATA con funciones de humectación, detergencia, emulsificación, espumación, solubilización y efecto bactericida, para preparar productos de limpieza de la piel, preparados para baño, lociones, cremas, dentífricos, shampoos. En la industria metalúrgica: lubricación preventivos de la herrumbre y oxidación, detergentes, desfloculantes, emulsificantes, etc. En la industria agrícola: insecticidas principalmente.

PROCESO DE SUAVIZADO: en estos agentes predomina el carácter hidrófobo. La mayoría de los textiles son aniónicos, por lo tanto repelen aniones y atraen cationes en solución acuosa, la porción hidrófila del ablandador se combina con los radicales que poseen carga negativa en la estructura intramicelar de los filamentos y se adhieren a la película hidrófoba que envuelve la fibra, de este modo la parte hidrófoba es la fase externa dando una superficie blanda, flexible, y bien lubricada. Las fibras sintéticas debido a su naturaleza hidrofóbica tienen tendencia a cargarse de “estática” para disipar las cargas se pone un agente antiestático, ATA ionizables que aumentan la conductividad de la tela, disipando así la estática. Las fibras naturales tienen mayor contenido de humedad por lo tanto tiene alta conductancia eléctrica. Otra manera de aumentar la conductividad es aumentando la humedad.

DETERGENCIA: Funciones: eliminar la suciedad de una superficie y evitar su redepósito: 3 mecanismos de acción: 1) solubilización: el aceite se disuelve en el interior de micelas del detergente formadas en solución acuosa, con lo cual se reduce la adhesión de la suciedad y se puede desalojar por acción mecánica. 2) emulsificación espontánea y 3) enrollamiento de la suciedad sobre una superficie y su subsiguiente emulsificación.

PROPIEDADES FISICAS DE SOLUCIONES ACUOSAS DE SURFACTATES:

SOLUBILIDAD: Para preparar una solución de S hay que tomar en cuenta su solubilidad en agua. La solubilidad aumenta con la temperatura. Existe una temperatura que se conoce como el nombre de “punto Kraft” en que un pequeño aumento de T incrementa considerablemente la solubilidad. El largo de la cadena hidrocarbonada afecta este punto. Es importante que en caso de la detergencia, la efectividad del S se

reduce notablemente cuando se trabaja abajo del punto Kraft, ya que a T inferiores no se forman micelas. Un comportamiento peculiar de las soluciones de S no iónicos consiste en que se enturbian al alcanzar la T conocida como “punto de enturbiamiento o Cloud Point” a mayor número de moles de óxido de etileno, mayor punto de enturbiamiento.

DISMINUCION DE LA TENSION SUPERFICIAL: para una serie homóloga de S la concentración necesaria para la misma disminución de tensión superficial es de un factor de 3 por cada grupo CH_2 adicional. **REGLA DE TRAUBE.**

FORMACION DE MICELAS: las soluciones de S tienen propiedades no usuales, en soluciones diluidas se comportan como electrolitos normales, pero a una concentración dada y bien definida ocurren cambios bruscos en su presión osmótica, conductividad eléctrica y tensión superficial. Para una solución de laurilsulfonato sódico vs la concentración, McBain explicó el comportamiento anormal por la formación de micelas = agregados de los iones del S con las cadenas de hidrocarburo hacia adentro y los grupos hidrofílicos hacia afuera, en contacto con el medio acuoso. La concentración a la cual la formación de micelas es apreciable se llama **CONCENTRACION MICELAR CRITICA** y es justamente la concentración a la cual ocurren los cambios bruscos ya mencionados y por lo tanto se usan para determinar la CMC. La micelación es un mecanismo por el cual se puede disminuir la tensión superficial. En la superficie la agitación térmica y la repulsión eléctrica entre las cabezas se oponen a este tipo de agregación, por consiguiente una baja de la CMC se favorece por los siguientes factores:

- 1) aumento de la longitud de la cola del S (en una serie homóloga cada grupo CH_2 más, reduce la CMC a la mitad de su valor)
- 2) descenso de la temperatura, baja de la CMC pero hay un aumento en el tamaño de la micela cerca del punto de enturbiamiento.
- 3) adición de sales simples reducen la repulsión por efecto pantalla, retrasan la migración de iones de S.

INTERPRETACION DE LA DISCONTINUIDAD EN LA GRAFICA DE PRESION OSMOTICA, CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y TENSION SUPERFICIAL VS CONCENTRACION:

El aumento regular de la presión osmótica en la concentración se interrumpe bruscamente al llegar a la CMC a causa de la asociación de partículas en agregados micelares, con lo cual disminuye el número de partículas reales en la solución. La tensión superficial deja de disminuir por la misma causa y la conductividad eléctrica (Λ) de la solución es afectada por la formación de micelas por varios conceptos: 1) la atracción viscosa sobre las moléculas se reduce al formarse agregados (aumento de la Λ) 2) se adhieren contraiones a la micela por su alta carga de superficie y con ello disminuye el número de contraiones libres para conducir por lo tanto disminuye Λ , 3) la influencia retardadora de las atmósferas iónicas de los iones aumenta mucho por la agregación, baja Λ . Los factores 2 y 3 unidos contrarrestan el factor 1 y así el efecto neto es la disminución de la conductividad eléctrica.

ESTRUCTURA DE LAS MICELAS: hay tres tipos propuestos en discusión:

- 1) Hartley: micelas en forma esférica, gotitas líquidas dispersas con los grupos cargados en la superficie la mayoría de las pruebas favorecen este modelo
- 2) McBain propone la micela de forma laminar
- 3) Harkins aboga por el modelo de micela cilíndrica. En favor de la forma esférica pueden aducirse los siguientes hechos: a) la CMC depende de la naturaleza de las colas, si hubiera alguna clase de red cristalina, tendrían igual importancia las cabezas, b) tienen un tamaño bien definido que depende de la naturaleza de las colas, los radios calculados a partir de medidas de dispersión de la luz concuerdan con ello, c) por encima de la CMC las soluciones de S pueden solubilizar sustancias insolubles, por incorporarlas en el interior de las micelas.

EMULSION: (E) Es un sistema disperso en el que las fases son líquidos no miscibles o parcialmente miscibles. Los glóbulos del líquido dispersado son generalmente de 0.1 a 10 micras de diámetro. Si el “aceite” es la fase dispersa, la emulsión se denomina de aceite en agua O/W, de textura cremosa y mayor conductividad eléctrica y si el medio acuoso es la fase dispersa será W/O, agua en aceite. Los agentes emulsionantes (ae) evitan la formación de nata, sedimentación, coalescencia y floculación lo que implica la formación de glóbulos mayores y por lo tanto la destrucción de la emulsión. Para estabilizar la emulsión hay que poner un agente emulsionante que puede ser un ATA, materia de origen natural o polvos finos de sólidos. La función de un ae es facilitar la formación de la emulsión y promover su estabilidad. Estos forman una película adsorbida alrededor de las gotitas dispersadas que contribuyen a evitar la floculación y coalescencia. Los factores que favorecen la estabilidad de una E dependen de la naturaleza del ae y de las condiciones apropiadas de formulación. El tipo de E que se forma depende del equilibrio entre las propiedades hidrófilas y lipofílicas. Los jabones de metales alcalinos favorecen la formación de E O/W porque son más hidrófilos que lipófilos y los jabones de metales pesados al contrario favorecen las E W/O. La naturaleza anfílica de los S puede expresarse en términos de una escala empírica de números llamados BHL. Los S menos hidrófilos tienen los HLB más bajos. Se han establecido diferentes fórmulas para calcular el BHL, a partir de datos de composición de los S, pero se pueden determinar experimentalmente también. En número BHL óptimo para formar una E depende en cierta medida de la naturaleza del sistema del que se trate.

VALORES DE HLB	APLICACIONES	CAPACIDAD DE DISPERSION EN AGUA
3-6	E W/O	1-4 NULA
7-9	Agentes humectantes	3-6 POBRE
8-15	E O/W	6-8 Disp. Lechosa inestable
13-15	Detergencia	8-10 Disp. Lechosa estable
15-18	Solubilizador	10-13 Disp. translúcida
		13---- Disolución clara

CALCULO DEL HLB PARA MEZCLAS:

1.- Método de cruz: sólo para dos ATA. No se necesita conocer el % de cada uno:

$$HLB_T - 100 \% \text{ como } (HLB_B - HLB_A) - X\% \quad (\%A)$$

2.- Método de la suma: para “n” ATA, si se conoce el % de cada uno.

$$HLB_T = [(HLB_A \times \%A) + (HLB_B \times \%B) + \dots + (HLB_n \times \%n)] / 100$$

3.- Para sacar porcentajes de cada ATA:

$$\% A = [100 (HLB_M - HLB_B) / (HLB_A - HLB_B)]$$

$$\% B = 100 - \% A$$

Se necesita conocer el HLB óptimo del sistema.

4.- Método gráfico. Se requiere conocer el HLB óptimo del sistema.

5.- $HLB = 20 (1 - \text{índice de saponificación del ester} / \text{índice de acidez del ácido graso})$

6.- $HLB = \% \text{ peso porción hidrofílica} / 5$. Para grupos oxietilénicos.